

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 T 4/12		F 8021-5G		
C 2 5 D 7/00		G		

審査請求 有 請求項の数 4(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-76357	(71)出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22)出願日	平成4年(1992)2月27日	(72)発明者	田中 芳幸 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三 菱マテリアル株式会社セラミックス研究所 内
		(72)発明者	伊藤 隆明 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三 菱マテリアル株式会社セラミックス研究所 内
		(74)代理人	弁理士 須田 正義

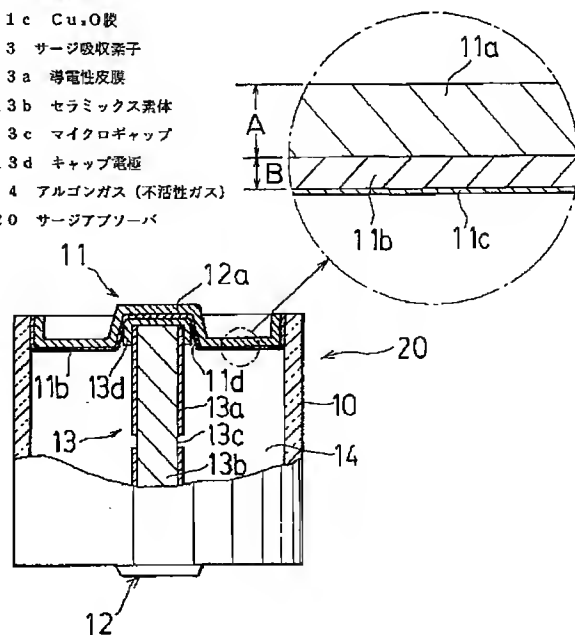
(54)【発明の名称】 封止電極及びこれを用いたサージアブソーバ

## (57)【要約】

【目的】 不活性ガス雰囲気中で封着でき、ガラス管への封着性が良く、しかも電子放射促進作用のある封止電極を得る。またこの封止電極を用いて、封着時及びアーク放電時の導電性皮膜及びマイクロギャップが劣化しにくく、サージ耐量が高く、寿命の長いサージアブソーバを得る。

【構成】 ガラス管10にサージ吸収素子13を入れ、不活性ガス14を入れた状態で封止電極11、12によりガラス管を封着してサージアブソーバ20が作られる。封止電極は鉄及びニッケルを含む合金からなる電極素体11aと、ガラス管10との接触部分の素体表面及びガラス管の内部に面する素体表面にそれぞれ形成された所定の厚さの銅薄膜11bと、銅薄膜の表面に形成されたCu<sub>2</sub>O膜11cとにより構成される。

- 10 ガラス管
- 11, 12 封止電極
- 11a 電極素体
- 11b 銅薄膜
- 11c Cu<sub>2</sub>O膜
- 13 サージ吸収素子
- 13a 導電性皮膜
- 13b セラミックス素体
- 13c マイクロギャップ
- 13d キャップ電極
- 14 アルゴンガス(不活性ガス)
- 20 サージアブソーバ



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス管(10)に封着される封止電極(11, 12)において、鉄及びニッケルを含む合金からなる電極素体(11a)と、前記ガラス管(10)との接触部分の前記素体(11a)表面及び前記ガラス管(10)の内部に面する前記素体(11a)表面にそれぞれ設けられた所定の厚さの銅薄膜(11b)と、前記銅薄膜(11b)の表面に形成された $\text{Cu}_2\text{O}$ 膜(11c)とを備えたことを特徴とする封止電極。

【請求項2】 ガラス管(10)が軟質ガラスからなり、電極素体(11a)が鉄42%とニッケル58%の合金からなり、前記電極素体(11a)の厚さと銅薄膜(11b)の厚さの合計値に対する銅薄膜の厚さの比率が30~45%である請求項1記載の封止電極。

【請求項3】  $\text{Cu}_2\text{O}$ 膜(11c)が銅薄膜(11b)を酸化させることにより形成された請求項1記載の封止電極。

【請求項4】 ガラス管(10)と、前記ガラス管(10)内に收容され、導電性皮膜(13a)で被包した円柱状のセラミックス素体(13b)の周面にマイクロギャップ(13c)が形成され、前記セラミックス素体(13b)の両端に一對のキャップ電極(13d)を有するサージ吸収素子(13)と、前記ガラス管(10)の両端に封着した状態で前記サージ吸収素子(13)を固定し、かつ前記一對のキャップ電極(13d)に電氣的に接続された請求項1記載の封止電極(11, 12)と、前記封止電極(11, 12)と前記ガラス管(10)とにより形成される空間に封入された不活性ガス(14)とを備えたサージアブソーバ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はガラス管に封着される封止電極及びこれを用いたサージアブソーバに関する。更に詳しくはマイクロギャップ式サージ吸収素子をガラス管内にハーメチックシール (hermetic seal) したサージアブソーバに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 この種のサージアブソーバは、電話機、ファクシミリ、電話交換機、モデム等の通信機器の電子部品を雷サージから保護するために使用される。このサージアブソーバは、マイクロギャップ式サージ吸収素子を收容したガラス管の両端に封止電極を取付け、ガラス管内に希ガス、窒素ガス等の不活性ガスを封入した後、カーボンヒータのような加熱装置で高温度で加熱して封止電極をガラス管に封着して作られる。一般に封止電極は、封着時のガラス管の熱収縮によるクラックの発生を防止するためにその素体にガラスと熱膨張係数のほぼ等しい金属を用い、しかも封着時のガラスに対する濡れ性を良くするためにガラス管と接触する部分の素体表面に酸化膜を設けている。封止電極を高温度で加熱すると電極

素体である金属が酸化膜を介してガラスになじみ、封止電極が封着されてガラス管内を気密にする。従来、封止電極の素体には鉄-ニッケル合金、鉄-ニッケル-クロム合金、ジュメット線 (Dumet wire) 等が多用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 鉄-ニッケル合金は比較的容易に酸化されるため、予め酸化膜を形成してから封着した場合には封着時の酸化作用も加わって膜厚が大きくなり、酸化膜の鉄-ニッケル合金に対する付着強度が低下し易い。これを回避するため鉄-ニッケル合金を封止電極の素体にする場合には、素体のままガラス管に取付け、ガスバーナの炎等により酸化膜を形成しながら封止電極を封着している。この結果、鉄-ニッケル合金は不活性ガス雰囲気中のカーボンヒータの加熱により封着されるサージアブソーバの封止電極には適しない。鉄-ニッケル-クロム合金は鉄-ニッケル合金と異なり、予め酸化膜を形成してから封着しても適度の膜厚になるため、合金に対するその付着強度は低下しない。しかしこの酸化膜中の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ はガラスに対する濡れ性に劣るため、封着温度を非常に高くしないと良好な封着効果が得られない。ジュメット線は鉄-ニッケル合金の表面を銅で被覆した線であるため、サージアブソーバの封止電極に適した形状に加工することが困難である上、低仕事関数の電子放射促進物質をガラス管内部に向けて設けることが極めて難しい。

【0004】 一方、従来のマイクロギャップ式サージ吸収素子をガラス管内に気密に收容したサージアブソーバでは、封止電極に電子放射促進作用がないため、動作時のアーク放電がセラミックス素体表面の導電性皮膜及びマイクロギャップ上を通過した後、封止電極まで達しにくい。このためマイクロギャップの近傍でアーク放電が形成される時間が長くなり、アーク放電により導電性皮膜及びマイクロギャップが劣化して、サージアブソーバの特性に悪影響を与えている。

【0005】 本発明の目的は、不活性ガス雰囲気中で封着でき、ガラス管への封着性が良く、しかも電子放射促進作用のある封止電極を提供することにある。また本発明の別の目的は、封着時及びアーク放電時の導電性皮膜及びマイクロギャップが劣化しにくく、サージ耐量が高く、寿命の長いサージアブソーバを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明のガラス管に封着される封止電極は、図1に示すように、鉄及びニッケルを含む合金からなる電極素体11aと、ガラス管10との接触部分の素体11a表面及びガラス管10の内部に面する素体11a表面にそれぞれ設けられた所定の厚さの銅薄膜11bと、銅薄膜11bの表面に形成された $\text{Cu}_2\text{O}$ 膜11cとを備えた

ものである。また本発明のサージアブソーバは、ガラス管10と、このガラス管10内に収容され、導電性皮膜13aで被包した円柱状のセラミックス素体13bの周面にマイクロギャップ13cが形成され、セラミックス素体13bの両端に一对のキャップ電極13dを有するサージ吸収素子13と、このガラス管10の両端に封着した状態でサージ吸収素子13を固定し、かつ一对のキャップ電極13dに電氣的に接続された前記封止電極11、12と、これらの封止電極11、12とガラス管10とにより形成される空間に封入された不活性ガス14とを備えたものである。

【0007】本発明のガラス管は、ホウケイ酸ガラスのような硬質ガラス、又は鉛ガラス、ソーダ石灰ガラスのような軟質ガラスから作られる。硬質ガラスより熱膨張係数の大きな軟質ガラスにも適用することができる。また電極素体は、鉄-ニッケル合金、鉄-ニッケルクロム合金、鉄-ニッケルコバルト合金等の鉄とニッケルを含む熱膨張係数がガラスより低い合金からなる。電極素体は所定の形状に成形して作られる。電極素体の熱膨張係数とガラス管の熱膨張係数とを整合させるために熱膨張係数の大きな銅薄膜が電極素体の表面に設けられる。即ち、電極素体の熱膨張係数とガラス管の熱膨張係数との差が大きいときには銅薄膜の厚さを大きくし、その差が小さいときには銅薄膜の厚さを小さくする。銅薄膜は、必要な厚さの程度に応じて、めっき、高周波スパッタリング、真空蒸着等の薄膜形成技術により直接電極素体の表面に形成するか、或いは銅薄膜を電極素体表面に接着してもよい。銅薄膜の表面にはガラスに対する濡れ性を良くし、かつ電子放射を促進する仕事関数の小さい $Cu_2O$ 膜が形成される。この $Cu_2O$ 膜は銅薄膜を酸化することにより容易に形成することができる。銅薄膜は $Cu_2O$ 膜を必要とする電極素体の表面、即ちガラス管と接触する素体表面及びガラス管内部に面する素体表面に少なくとも設けられる。

【0008】

【作用】熱膨張係数が鉄及びニッケルを含む合金より大きな銅をこの合金とガラスとの間に所定の厚さで介在させることにより、鉄及びニッケルを含む合金の熱膨張係数がガラスの熱膨張係数に近づき、封着時にガラス管の熱収縮によるクラックの発生がなくなる。また、封止電極の表面に銅薄膜と $Cu_2O$ 膜の2つの層が形成されるため、第一に封着時のガラスに対する濡れ性が良くなり低温でしかも不活性ガス雰囲気中で封着でき、熱ストレスによる導電性皮膜及びマイクロギャップの劣化が起きにくい。第二に $Cu_2O$ は仕事関数が小さいため、その電子放射促進作用によりアーク放電がサージ吸収素子の導電性皮膜から離れた封止電極間に容易に移行し、放電による導電性皮膜の熱損傷を解消する。

【0009】

【実施例】次に、本発明の実施例を図面に基づいて詳し

く説明する。＜実施例＞図1及び図2に示すように、円筒形のガラス管10の両端に封止電極11、12が封着される。図では上端の封止電極11を詳細に示す。この例では、ガラス管10は軟質ガラスの一種の鉛ガラスである。また封止電極11は、鉄42%とニッケル58%の合金からなる電極素体11aと、ガラス管10との接触部分の素体11a表面及びガラス管10の内部に面する素体11a表面にそれぞれ形成された銅薄膜11bと、銅薄膜11bの表面に形成された $Cu_2O$ 膜11cとにより構成される。電極素体11aをガラス管10に挿入し得るようにハット状に成形した後、ガラス管10との接触部分の素体表面及びガラス管10の内部に面する素体表面に銅薄膜11bを所定の厚さに形成する。銅薄膜11bは銅めっきにより形成される。次いで銅薄膜11bの形成された電極素体11aを高温の酸素雰囲気下に置き、その後急冷して銅薄膜11b表面に $Cu_2O$ 膜11cを形成する。ガラス管10内にはマイクロギャップ式のサージ吸収素子13が収容される。このサージ吸収素子13は導電性皮膜13aで被包した円柱状のセラミックス素体13bの周面に数 $10\mu m$ のマイクロギャップ13cをレーザにより形成させた後、セラミックス素体の両端にキャップ電極13dを圧入して作られる。

【0010】またサージアブソーバ20は次の方法により作られる。まずガラス管10内にサージ吸収素子13を入れ、ガラス管10の一端に封止電極11を取付ける。封止電極11の凹部11dをサージ吸収素子13のキャップ電極13dに嵌合させる。次いでガラス管10の他端に封止電極11と同一構造の封止電極12を同様に取付ける。これによりサージ吸収素子13の一对のキャップ電極13dが封止電極11、12と電氣的に接続される。次にこの組立体をカーボンヒータを設けた封着室(図示せず)に入れ、封着室を負圧にすることによりガラス管内部の空気を抜いた後、代わりに不活性ガス、例えばアルゴンガスを封着室に供給してガラス管内にこのアルゴンガスを導入する。この状態でカーボンヒータによりガラス管10及び封止電極11、12を加熱する。 $Cu_2O$ 膜を介して銅薄膜付き電極素体11aの周縁がガラス管10になじみ、封止電極11がガラス管10に封着される。これによりアルゴンガス14が封入されたサージアブソーバ20が作られる。 $Cu_2O$ 膜の存在によりこの封止電極11、12は約 $700^{\circ}C$ の低温で封着される。

【0011】銅薄膜11bによる電極素体11aとガラス管10との熱膨張係数の調整度を調べるため、電極素体11a(鉄-ニッケル合金)の厚さ(A)と銅薄膜11bの厚さ(B)を変えて封着後のガラス管10のクラックの発生の有無を目視により確認した。具体的には、銅薄膜の厚さ(B)に対する封止電極全体の厚さ(A+B)の比率(P)が20%、30%、45%、50%及び60%

になるように、銅薄膜の厚さ(B)及び鉄-ニッケル合金の厚さ(A)を変えた。その結果を表1及び図3に示す。図3において、たて軸は熱膨張係数、よこ軸は比率(P)を示す。またたて軸の符号Eは鉄42%とニッケル58%の合金の熱膨張係数、符号Fは銅の熱膨張係数、符号Gは鉛ガラスの熱膨張係数をそれぞれ表わす。これらの\*

銅薄膜の厚さ(B) [ $\mu\text{m}$ ]	40	60	90	100	120
Fe-Ni合金の厚さ(A) [ $\mu\text{m}$ ]	160	140	110	100	80
$P = B / (A + B)$ [%]	20	30	45	50	60
クラックの発生	有り	無し	無し	有り	有り

【0013】<比較例>電極素体にニッケル42%-クロム6%-鉄52%の合金を用い、電極素体に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を形成して封止電極とした。この封止電極と実施例と同じガラス管及びサージ吸収素子を用いてアルゴンガス入りサージアブソーバを作製した。このときの封着温度は900℃以上であった。この比較例のサージアブソーバと、上述した比率(P)が45%の実施例のサージアブソーバの各サージ耐量及び寿命を測定した。その結果を表2に示す。サージ耐量はJEC-212(電気学会、電気規格調査会標準規格)に規定される(8×20)  $\mu\text{s}$ ※

	実施例	比較例
電極素体	Fe42%-Ni58%合金	Ni42%-Cr6%-Fe52%合金
封着温度	700℃	900℃以上
サージ耐量	5000A	3000A
寿命	3000回で劣化せず	3000回で劣化した

#### 【0015】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、次の効果を奏する。① 銅薄膜による熱膨張係数の調整により、鉄及びニッケルを含む合金の熱膨張係数がガラスの熱膨張係数に近づくため、封着時のガラス管のクラック発生を防止することができる。② 従来、鉄-ニッケル合金では酸化膜が厚くなりすぎ、ガスバーナの炎を必要とし、不活性ガス雰囲気中では封着できなかったものが、本発明では鉄-ニッケル合金であっても銅薄膜上の $\text{Cu}_2\text{O}$ 膜の存在により不活性ガス雰囲気中でカーボンヒータで封着することができる。③ 本発明の封止電極の素体が鉄-ニッケル合金の場合、銅薄膜上の $\text{Cu}_2\text{O}$ 膜の存在により、従来の鉄-ニッケル-クロム合金の封

\* 結果より、銅薄膜11bの厚さは封止電極全体の厚さの30~45%が適していることが判明した。(以下、本頁余白)

【0012】

【表1】

※のサージ電流を用いて測定した。また寿命はIEC-Pub. 60-2に規定される(1.2×50)  $\mu\text{s}$ の10kVのサージ電圧を繰返し印加してサージ吸収性能の劣化が始まる回数を調べた。表2より比較例のサージアブソーバより実施例のサージアブソーバは封着温度が200℃以上低く、しかもサージ耐量が大きく、寿命が長いことが判明した。(以下、本頁余白)

【0014】

【表2】

止電極より約200℃低い温度で封着することができ、ガラス管内部のマイクロギャップ式サージ吸収素子の導電性皮膜の熱ストレスが緩和される。④ 本発明の封止電極の内面の $\text{Cu}_2\text{O}$ 膜は電子放射促進作用があるため、サージ電圧の印加時にはマイクロギャップ付近で開始されたアーク放電がマイクロギャップ及び導電性皮膜から離れた封止電極間で容易に行われるようになる。上記③及び④により、導電性皮膜の熱損傷がなくなりサージアブソーバのサージ耐量を大きくできるとともに、寿命を長くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例のサージアブソーバの要部断面図。

【図2】その外観斜視図。

【図3】その封止電極の銅薄膜の厚さに対する封止電極全体の厚さの比率を変えたときの熱膨張係数の変化を示す図。

【符号の説明】

10 ガラス管

11, 12 封止電極

11a 電極素体

11b 銅薄膜

\* 11c  $\text{Cu}_2\text{O}$ 膜

13 サージ吸収素子

13a 導電性皮膜

13b セラミックス素体

13c マイクロギャップ

13d キャップ電極

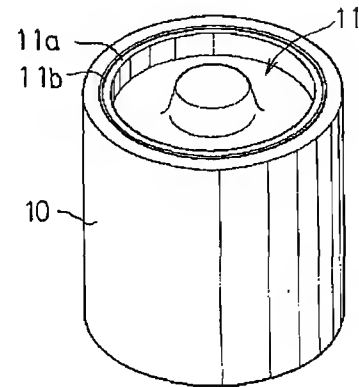
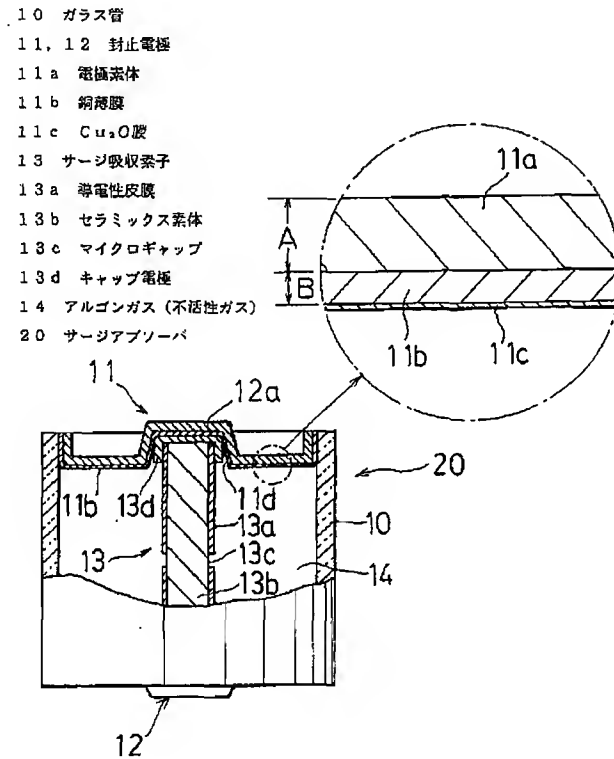
14 アルゴンガス（不活性ガス）

20 サージアブソーバ

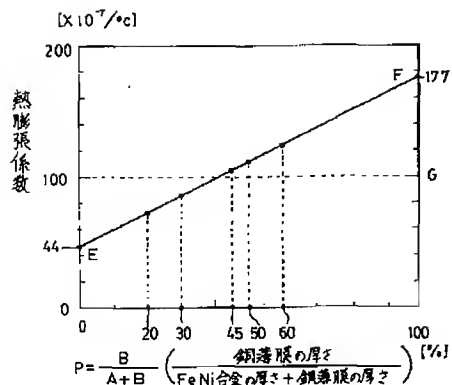
\*

【図1】

【図2】



【図3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年8月18日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0011】銅薄膜11bによる電極素体11aとガラス管10との熱膨張係数の調整度を調べるため、電極素体11a（鉄-ニッケル合金）の厚さ(A)と銅薄膜11bの厚さ(B)を変えて封着後のガラス管10のクラックの発生の有無を目視により確認した。具体的には、封止\*

\*電極全体の厚さ(A+B)に対する銅薄膜の厚さ(B)の比率(P)が20%、30%、45%、50%及び60%になるように、銅薄膜の厚さ(B)及び鉄-ニッケル合金の厚さ(A)を変えた。その結果を表1及び図3に示す。図3において、たて軸は熱膨張係数、よこ軸は比率(P)を示す。またたて軸の符号Eは鉄42%とニッケル58%の合金の熱膨張係数、符号Fは銅の熱膨張係数、符号Gは鉛ガラスの熱膨張係数をそれぞれ表わす。これらの結果より、銅薄膜11bの厚さは封止電極全体の厚さの30~45%が適していることが判明した。（以下、本頁余白）

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年9月25日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0009】

【実施例】次に、本発明の実施例を図面に基づいて詳しく説明する。＜実施例＞図1及び図2に示すように、円筒形のガラス管10の両端に封止電極11、12が封着される。図では上端の封止電極11を詳細に示す。この例では、ガラス管10は軟質ガラスの一種の鉛ガラスである。また封止電極11は、鉄58%とニッケル42%の合金からなる電極素体11aと、ガラス管10との接触部分の素体11a表面及びガラス管10の内部に面する素体11a表面にそれぞれ形成された銅薄膜11bと、銅薄膜11bの表面に形成されたCu<sub>2</sub>O膜11cとにより構成される。電極素体11aをガラス管10に挿入し得るようにハット状に成形した後、ガラス管10との接触部分の素体表面及びガラス管10の内部に面する素体表面に銅薄膜11bを所定の厚さに形成する。銅薄膜11bは銅めっきにより形成される。次いで銅薄膜11bの形成された電極素体11aを高温の酸素雰囲気下に置き、その後急冷して銅薄膜11b表面にCu<sub>2</sub>O膜11cを形成する。ガラス管10内にはマイクロギャップ式のサージ吸収素子13が收容される。このサージ吸収素子13は導電性皮膜13aで被包した円柱状のセラミックス素体13bの周囲に数10μmのマイクロギャップ13cをレーザにより形成させた後、セラミックス素体の両端にキャップ電極13dを圧入して作られ

る。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0011】銅薄膜11bによる電極素体11aとガラス管10との熱膨張係数の調整度を調べるため、電極素体11a（鉄-ニッケル合金）の厚さ(A)と銅薄膜11bの厚さ(B)を変えて封着後のガラス管10のクラックの発生の有無を目視により確認した。具体的には、封止電極全体の厚さ(A+B)に対する銅薄膜の厚さ(B)の比率(P)が20%、30%、45%、50%及び60%になるように、銅薄膜の厚さ(B)及び鉄-ニッケル合金の厚さ(A)を変えた。その結果を表1及び図3に示す。図3において、たて軸は熱膨張係数、よこ軸は比率(P)を示す。またたて軸の符号Eは鉄58%とニッケル42%の合金の熱膨張係数、符号Fは銅の熱膨張係数、符号Gは鉛ガラスの熱膨張係数をそれぞれ表わす。これらの結果より、銅薄膜11bの厚さは封止電極全体の厚さの30~45%が適していることが判明した。（以下、本頁余白）

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0014】

【表2】

	実施例	比較例
電極素体	Fe58%-Ni42%合金	Ni42%-Cr6%-Fe52%合金
封着温度	700℃	900℃以上
サージ耐量	5000A	3000A
寿命	3000回で劣化せず	3000回で劣化した

【手続補正書】

【提出日】平成5年3月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 ガラス管(10)が軟質ガラスからなり、電極素体(11a)が鉄58%とニッケル42%の合金からなり、前記電極素体(11a)の厚さと銅薄膜(11b)の厚さの合計値に対する銅薄膜の厚さの比率が30～45%である請求項1記載の封止電極。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-242951

(43)Date of publication of application : 21.09.1993

(51)Int.Cl.

H01T 4/12  
C25D 7/00

(21)Application number : 04-076357

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS  
CORP

(22)Date of filing :

27.02.1992

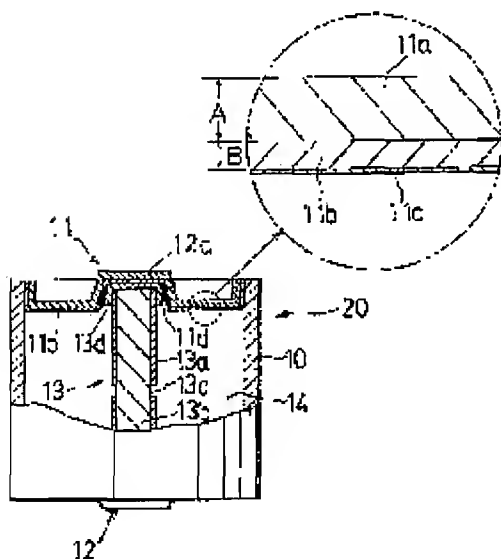
(72)Inventor : TANAKA YOSHIYUKI  
ITO TAKAAKI

## (54) SEALED ELECTRODE AND SURGE ABSORBER THEREWITH

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide sealed electrodes capable of being sealed in the inert gas atmosphere and having good sealing property to a glass tube and an electron emission accelerating action and to provide a surge absorber hardly deteriorated with a conducting film and a micro-gap at the time of sealing and an arc discharge and having high surge resistance and a long life by using the sealed electrodes.

**CONSTITUTION:** A surge absorbing element 13 and inert gas 14 are put in a glass tube 10, and the glass tube 10 is sealed by sealed electrodes 11, 12 to form a surge absorber 20.



The sealed electrode 11 is constituted of an electrode element body 11a made of an alloy containing iron and nickel, a copper thin film 11b formed on the surface of the element body 11a kept in contact with the glass tube 10 and the surface of the element body 11a faced to the inside of the glass tube 10 respectively and having the preset thickness, and a Cu<sub>2</sub>O film 11c formed on the surface of the copper thin film 11b.